

**Рисунок.** Зависимость температуры накладки от нагрузки: 1) чистое масло; суспензии смесей нанопорошков меди и никеля в масле (% мас.): 2) 0,05; 3) 0,10; 4) 0,20; 5) 0,40

Результаты измерений коэффициента трения приведены в табл. 1. В табл. 2 представлены данные по измерению износа накладки. На рисунке показана зависимость температуры накладки от нагрузки в процессе трения.

#### Обсуждение результатов

Согласно полученным результатам (табл. 1) введение в масло небольших количеств смеси нанопорошков (0,05...0,20 % мас.) приводит к уменьшению коэффициента трения на 30...70 % при средних нагрузках 160...1000 МПа. При увеличении concentra-

ции (>0,20 % мас.) коэффициент трения возрастает, наблюдаются колебания его значений. Имеется также тенденция к уменьшению усилия схватывания (сваривания) поверхностей трения с увеличением концентрации нанопорошков в масле. Измерение температуры (рисунок) накладки показало, что ее рост практически соответствует увеличению коэффициента трения: чем больше коэффициент трения, тем выше температура в узле трения. В то же время имеется оптимум по концентрации нанопорошков: 0,15...0,20 % мас., при котором коэффициент трения и температура минимальны.

Согласно полученным данным (табл. 2) износ симбатно уменьшается с увеличением концентрации нанопорошков в масле: при концентрации 0,20 % мас. напротив, происходит нанесение нанопорошков в виде пленок.

#### Выводы

1. Основным преимуществом участия нанопорошков в процессе трения является уменьшение износа поверхностей трения со сменой его знака. Коэффициент трения при этом уменьшается, но не столь значительно.
2. Оптимальной концентрацией смеси нанопорошков меди и никеля в масле с учетом температуры в узле трения и износа является (0,15±0,05 % мас.).
3. Пат. 1730842 Россия. МКИ C10M 125/04. Смазочный состав / А.П. Ильин, Ю.А. Краснятов, А.В. Елизаров, М.Г. Чернов. Заявлено 14.02.1990; Опубл. 16.02.1993, Бюл. № 6. — 4 с.: табл.
4. Пат. 2132363 Россия. МПК C10M 125/00. Металлоплакирующий смазочный состав / А.П. Ильин, В.Ф. Петрунин. Заявлено 24.04.1997; Опубл. 27.06.1999, Бюл. № 18.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаркунов Д.Н. Триботехника. — М.: Машиностроение, 1989. — 328 с. ISBN 5-217-00348-0.
2. Долговечность трущихся деталей машин / Под ред. Д.Н. Гаркунова. — М.: Машиностроение, 1988. — Вып. 3. — С. 96—143.

УДК 669.28:54

## ПЕРЕРАБОТКА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОТХОДОВ МОЛИБДЕНА ФТОРИРОВАНИЕМ ЭЛЕМЕНТНЫМ ФТОРОМ

Ф.В. Макаров, Г.Г. Андреев, Т.И. Гузеева

Томский политехнический университет  
E-mail: Fedorm@mail2000.ru

Приведены результаты исследований физико-химических параметров процесса фторирования молибдена элементарным фтором. Термодинамическими расчетами и кинетическими исследованиями определены равновесные составы в системе  $Mo - F$ , константа скорости, кажущаяся энергия активации, установлена лимитирующая стадия. Выведена зависимость степени превращения от температуры и концентрации фтора ( $\alpha = f(T, C_F)$ ) позволяющие оптимизировать процесс, выбор аппаратуры и организацию технологического цикла.

#### Введение

При производстве таблеток диоксида урана на заключительной стадии их спекания в печах в атмосфере водорода используют молибденовые лодочки. В процессе эксплуатации они теряют свои

физико-механические характеристики, загрязняются оксидами урана, выводятся из производства и складываются. Хранение таких отходов, кроме потери ценного сырья — молибдена, представляет ещё и экологическую опасность.

Существующие технологические схемы переработки металлических отходов молибдена и вольфрама основываются на растворении металлов в кислоте или щелочи, получении искусственного повеллита ( $\text{CaMoO}_4$ ) и шеелита ( $\text{CaWO}_4$ ) и дальнейшей переработке совместно с рудными концентратами [1, 2]. Следует заметить, что техногенное сырье характеризуется высокой степенью чистоты металлов, так как они применяются в таких высокотехнологических областях как электронная, электротехническая, атомная промышленность и др. Поэтому перерабатывать их с рудными концентратами нецелесообразно. Но если отходы твердосплавного инструмента и молибденового производства можно переработать по традиционной технологии, то отходы молибдена, загрязненного радиоактивными веществами, необходимо утилизировать на радиохимических предприятиях.

Фторидная технология переработки отходов молибденовых лодочек включает следующие стадии: фторирование отходов молибдена элементарным фтором; очистка  $\text{MoF}_6$  низкотемпературной вакуумной сублимацией, восстановление  $\text{MoF}_6$  водородом в газовой фазе до металла (газофторидная металлургия).

Для разработки предлагаемой схемы рассмотрим первую стадию, т.к. последующие стадии подробно рассмотрены в [1–3].

#### Термодинамика фторирования молибдена элементарным фтором

Известно, что в термодинамическом отношении фтор – самый реакционноспособный элемент [3]. Обычно термодинамические расчеты проводят для температур, не превышающих 1200...1400 К. Выбор температурного интервала для расчета определяют реальными температурами ведения процесса (800...1000 К). При более высоких температурах наблюдается интенсивная коррозия аппаратуры.

Взаимодействие молибдена с фтором по реакции  $\text{Mo} + 3\text{F}_2 = \text{MoF}_6$  представляет собой сильно экзотермичный процесс. Энтальпия и энтропия образования  $\text{MoF}_6$  составляет  $\Delta H_{298}^\circ = -1550$  кДж/моль и  $\Delta S_{298}^\circ = -490$  Дж/моль·град. Поэтому, при фторировании больших навесок в слое продукта локально могут развиваться температуры выше 1500 К.

Увеличение температуры процесса фторирования молибдена приводит к уменьшению теплового эффекта реакции и увеличению энтропийного фактора  $\Delta S \cdot T$ , что в свою очередь приводит к понижению значения энергии Гиббса. Таким образом, термодинамически образование высшего фторида молибдена при высоких температурах становится менее вероятным.

Для определения равновесных выходов бинарных фторидов молибдена был проведен термодинамический анализ системы  $\text{Mo} - \text{F}$  в интервале температур 300...2500 К с использованием программного комплекса "Астра 4, версия 1.07" [4]. Значения равновесного выхода  $\text{MoF}_6$  в зависимости от расхода фтора и давления в системе приведены на рис. 1.

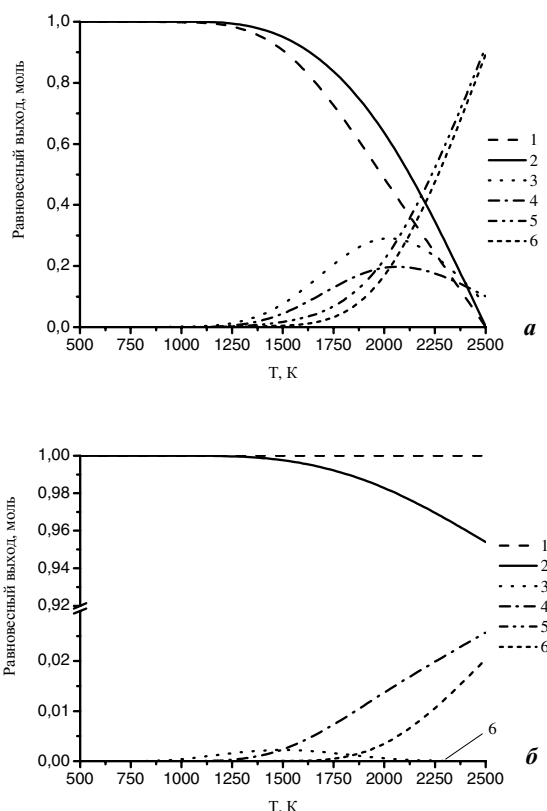


Рис. 1. Зависимость равновесного выхода  $\text{MoF}_6$  от температуры и расхода фтора. Давление: а) 0,01; б) 0,1 МПа. 1)  $\text{MoF}_6$  (избыток  $\text{F}_2$  0 % от стехиометрии), 2)  $\text{MoF}_6$  (100 %), 3)  $\text{MoF}_5$  (0 %), 4)  $\text{MoF}_5$  (100 %), 5)  $\text{MoF}_4$  (0 %), 6)  $\text{MoF}_4$  (100 %)

Как показывают результаты расчета, основным компонентом равновесной реакционной смеси является  $\text{MoF}_6$ . Наличие низших фторидов молибдена при температурах выше 1000 и 2000 К при давлении в системе  $P = 0,01$  и 0,1 МПа, соответственно, может быть объяснено термической неустойчивостью  $\text{MoF}_6$ . Фтор в некоторых случаях способен реагировать, понижая степень окисления металлов. Подобное явление наблюдается у высших фторидов осмия, хрома, марганца, рутения, что вероятно связано с термической неустойчивостью данных соединений [1, 5]. Исходя из нашего опыта фторирования элементов V, VI групп таблицы Д.И. Менделеева, образование низших фторидов может происходить при взаимодействии образовавшегося высшего фторида с металлом. Избыток фтора от необходимого стехиометрического количества и увеличение давления в системе  $\text{Mo} - \text{F}$ , согласно термодинамическому расчету сдвигает равновесие реакции в сторону образования  $\text{MoF}_6$ , увеличивая тем самым равновесное содержание  $\text{MoF}_6$  в системе. Так, при давлении в системе 1 МПа в рассматриваемом интервале температур и при различном избытке фтора, основным продуктом равновесной системы является  $\text{MoF}_6$ .

Экспериментальным подтверждением присутствия в газовой фазе фторидов молибдена в разных степенях окисления являются данные, приведенные

в работе [5], в которой ИК-спектрометрическим анализом был определен состав газовой фазы, полученный в результате фторирования молибдена элементарным фтором. В зависимости от начальной температуры фторирования, в спектрах были обнаружены полосы фторидов молибдена различного состава.  $\text{MoF}_6$  доминировал при 423...673 К,  $\text{MoF}_5$  присутствовал как в виде тримера  $\text{D}_{3h}$  при 573...673 К, так и мономера при 773...1373 К. Обнаружены молекулы  $\text{MoF}_4$  симметрии  $\text{T}_d$  (при 873...1473 К), а при 1273 К – молекулы  $\text{MoF}_3$  симметрии  $\text{D}_{3h}$ . При 523...773 К в спектрах наблюдались полосы молекулы  $\text{MoOF}_4$  [5]. С повышением температуры увеличивается содержание низших фторидов молибдена в газовой фазе.

#### Экспериментальная часть. Кинетика фторирования молибдена элементарным фтором

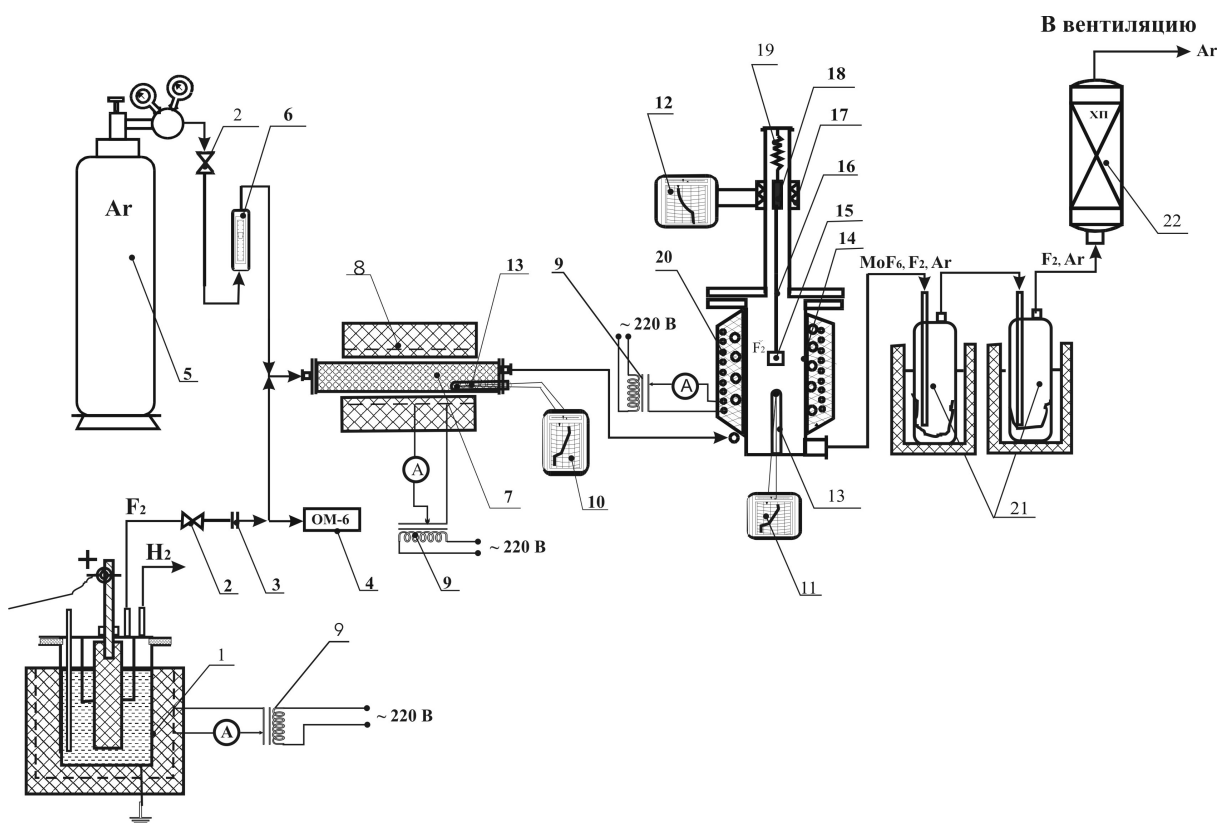
В качестве исходных веществ использовали: порошок молибдена квалификации "чда" с удельной поверхностью  $0,083 \text{ м}^2/\text{г}$ , измеренная с использованием пикнометрического метода и метода основанного на измерении воздухопроницаемости слоя порошка [6], полученный измельчением компактного молибдена; фтор технический – газ, получае-

мый в анодном пространстве среднетемпературного электролизёра для производства фтора путем электролиза расплава  $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$  и содержащий до 92...95 % об.  $\text{F}_2$ ; 5...8 % об.  $\text{HF}$ ; а также примеси азота, кислорода; аргон квалификации "чда".

Для исследования кинетики процесса был выбран гравиметрический метод, который широко используется для реакций типа "газ + твердое  $\rightarrow$  газ" [7, 8]. К данному типу относится реакция фторирования  $\text{Mo}$ . Продукт реакции  $\text{MoF}_6$ , имеющий  $T_{\text{кип}} = 307 \text{ К}$ , легко возгоняется в газовую фазу и в процессе фторирования  $\text{Mo}$  постоянно происходит изменение массы навески.

В ходе предварительных экспериментов было установлено, что при температурах 473...523 К процесс фторирования протекает медленно, поэтому для исследования был выбран температурный интервал 573...973 К.

Исследование кинетики фторирования порошка молибдена проводили на экспериментальной установке (рис. 2) с непрерывной регистрацией изменения массы навески. Основным элементом установки является: реактор фторирования – 14 вертикального типа из никеля с электрообогревом.



**Рис. 2.** Схема экспериментальной установки для исследования кинетики фторирования: 1) электролизер для производства фтора; 2) вентиль сильфонный; 3) шайба расходомерная; 4) манометр оптический ОМ-6; 5) баллон с аргонем квалификации "чда" ГОСТ 10157-79; 6) ротаметр РМ ГОСТ 13045-81; 7) сорбционная колонка с  $\text{NaF}$ ; 8) печь с электрообогревом типа СОУЛ; 9) автотрансформатор РНО-250; 10, 11) потенциометры КСП-2; 12) прибор с дифференциально-трансформаторной схемой ДСР 1-03; 13) хромель-алюмелевая термопара, помещенная в термопарный карман; 14) никелевый вертикальный реактор фторирования; 15) чашечка никелевая размером  $1 \times 1 \text{ см}$ ; 16) подвес; 17) индукционная катушка; 18) ферромагнитный сердечник; 19) пружина из вольфрамовой проволоки; 20) змеевик для предварительного подогрева газовой смеси; 21) конденсаторы; 22) колонка с мраморной крошкой

В крышку реактора впаяна медная трубка, внутри которой находится измерительный элемент – отожженная вольфрамовая пружина – 19, одним концом закреплённая на заглушке, другим – соединённая с ферромагнитным сердечником – 18 индукционной катушки – 17 измерительного и регистрирующего прибора с дифференциально-трансформаторной схемой ДСР 1–03 – 12. К нижнему концу ферромагнитного сердечника на подвесе из алюминиевой проволоки – 16 прикрепляется чашечка из никелевой фольги – 15. Подвод газообразных реагентов осуществляется через узел подачи фтора и аргона – 2. Для контроля технологических параметров процесса используется система регулирования и регистрации температуры – 9–11, 13 и расхода газа – 2–4, 6. Для выделения и очистки продуктов реакции применен узел конденсации летучих фторидов – 21 с очисткой отходящих газов – 22.

Предварительный подогрев реакционной газовой смеси осуществляется в змеевике – 20, расположенном на наружной поверхности реактора.

Для уменьшения влияния тепла реакции на процесс, фтор разбавляли аргоном. Концентрация  $F_2$  составляла – 13; 6,2 и 4 об. %, расход фтора – 4,8...4,9 л/ч, масса навески Мо – 250 мг.

### Обсуждение результатов

Полученные зависимости изменения степени фторирования молибдена от времени и температуры процесса и концентрации фтора представлены на рис. 3.

Как видно из рисунка, скорость реакции при увеличении температуры возрастает незначительно, что может служить признаком протекания процесса в диффузионной области. Время полного реагирования образцов составляет 24...64 мин и не лимитируется расходом фтора, т.к. избыток реагента в экспериментах достаточно велик.

Кинетические данные были обработаны по уравнению Грея-Виденгтона [7, 8] ("уравнение сокращающейся сферы"):

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k\tau, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – степень превращения, доли;  $\tau$  – время, с;  $k$  – константа скорости.

По результатам полученных экспериментальных данных по методике [7] определено значение кажущейся энергии активации,  $E = 7,0 \pm 0,5$  кДж/моль; константа скорости,  $k = 6,9 \cdot 10^{-4}$ ; порядок реакции по фтору  $n_{F_2} = 0,6$ ; и выведено кинетическое уравнение процесса фторирования молибдена элементарным фтором, концентрацией 4...13 % об. при температурах 573...973 К.

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 6,9 \cdot 10^{-4} (C_{F_2})^{0,6} \cdot \exp\left(-\frac{7000 \pm 500}{RT}\right) \tau. \quad (2)$$

Значение кажущейся энергии активации косвенно указывает на лимитирование реакции фторирования молибдена диффузией через слой продуктов реакции. Одной из вероятных причин лимитирования процесса диффузией может быть об-

разование на поверхности фторируемого металла пленки из низших фторидов. Фторирование поливалентных элементов протекает, как правило, путем последовательного присоединения фтора с образованием целого ряда бинарных фторидов, причем низшие труднолетучие фториды  $MoF_3$ ,  $MoF_4$  и  $MoF_5$  будут находиться на поверхности фторируемого металла, а в газовой фазе – легколетучий,  $MoF_6$  [9]. Наличие пленки из низших фторидов Мо на поверхности металла наблюдали визуально при неполном фторировании металла. Цвет фторируемого порошка молибдена изменялся от желто-коричневого ( $MoF_3$ ) до зеленого ( $MoF_4$ ).

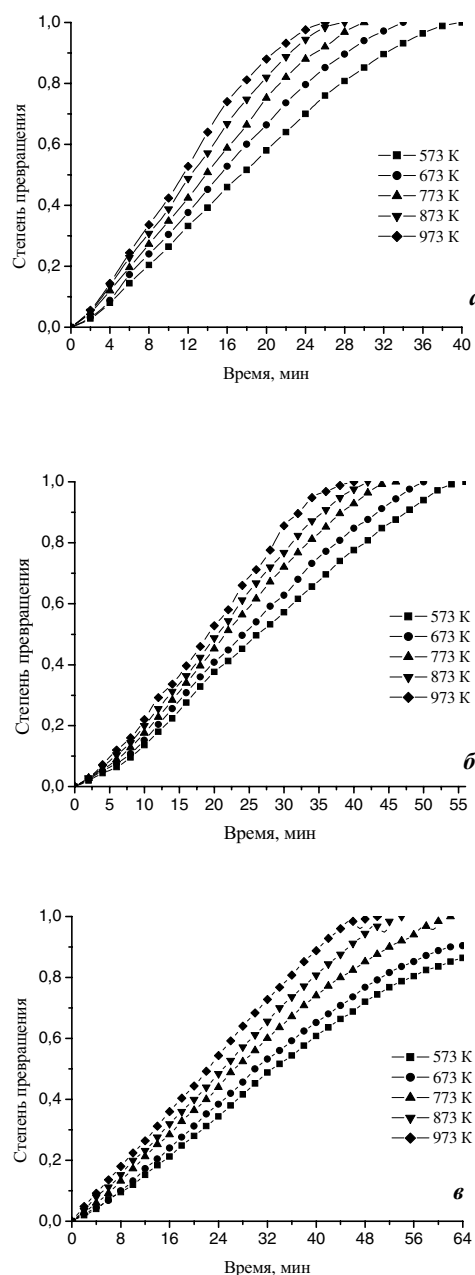


Рис. 3. Зависимость степени фторирования порошка молибдена элементарным фтором от времени и температуры. Концентрация фтора: а) 13; б) 6,25; в) 4 % об.

### Выводы

Термодинамическим анализом системы Mo – F установлено, что максимальный равновесный выход гексафторида молибдена достигается при температурах ниже 1000 К и при давлении элементарного фтора 0,1...1 МПа.

Кинетическими исследованиями определено, что энергия активации фторирования составляет  $7,0 \pm 0,5$  кДж/моль, т.е. процесс лимитируется диффузией. Поэтому для оптимальной организации технологического процесса фторирования молибдена элементарным фтором необходимо использовать аппараты с активным контактом на границе раздела

газовой и твердой фаз. Скорость реакции будет определяться размером частиц, их пористостью, температурой и скоростью газового потока [7, 8].

Изученный нами фторидный способ переработки отходов молибдена позволяет в одну-две стадии очистить получающийся продукт от сопутствующих примесей ввиду большой разницы давлений паров их фторидов и получать порошки, покрытия или компактные изделия из металлического молибдена при температурах на 1000...1500 К ниже температуры плавления металла [10]. Фторидная схема переработки является замкнутой по всем технологическим продуктам, кроме молибдена и примесей.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. — М.: Высшая школа, 1976. — 360 с.
2. Зеликман А.Н. Молибден. — М.: Металлургия, 1970. — 440 с.
3. Ягодин Г.А., Раков Э.Г., Громов Б.В. О фторидных методах в технологии редких металлов // Труды МХТИ. — 1977. — Вып. 91. — С. 3–9.
4. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. — М.: Наука, 1982. — 263 с.
5. Осин С.Б., Давлятин Д.И., Огден Дж.С. ИК-спектры продуктов взаимодействия Mo, W, Ta и Re с фтором в проточном реакторе, изолированных в инертных матрицах // В сб. матер.
- Х симпозиума по химии неорганических фторидов. Фторидные материалы. — М.: Диалог-МГУ, 1998. — С. 121.
6. Ходаков Г.С. Основные методы дисперсионного анализа порошков. — М.: Стройиздат, 1968. — 182 с.
7. Хабаши Ф. Основы прикладной металлургии. Том 1. — М.: Металлургия, 1974. — 232 с.
8. Кутепов А.М. Общая химическая технология. — М.: Высшая школа, 1990. — 520 с.
9. Опаловский А.А., Тычинская И.И., Кузнецова З.М., Самойлов П.П. Галогениды молибдена. — М.: Наука, 1972. — 123 с.
10. Королев Ю.М. Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. — М.: Наука, 1981. — С. 7–107.

УДК 543.253

## ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ

Ю.А. Карбаинов, Д.О. Перевезенцева

Томский политехнический университет  
E-mail: dop@anchemchtd.tpu.ru

*Рассмотрена краевая задача для электрохимически активной формы в процессе формирования электрохимически активированного состояния водно-солевых растворов, закономерности влияния различных факторов на величину предельного тока в катодной вольтамперометрии и в инверсионной вольтамперометрии.*

Процессы, связанные с электрохимической обработкой водных систем, по-прежнему являются чрезвычайно актуальными благодаря своей эффективности и универсальности [1–5]. Дело в том, что на их основе могут быть разработаны физико-химические основы новых ресурсосберегающих технологий глубокой очистки сложных по своему составу объектов окружающей среды [1–3]. С другой стороны, они находят важное практическое применение как уникальный способ пробоподготовки к анализу [1–3]. Следует, однако, подчеркнуть, что механизм электрохимической активации воды и водных сред является достаточно сложным. Определённо известно, что он включает ряд последова-

тельных и параллельных гомогенных химических реакций, а также электрохимические стадии с последующими и предшествующими поверхностными химическими стадиями. Поэтому более-менее полное теоретическое обоснование такому механизму можно дать лишь после соответствующего теоретического анализа сложных многостадийных электродных процессов, которые здесь имеют место. Необходимо подчеркнуть, что разработка теоретических основ сложных многостадийных электродных процессов — это важнейшее направление современной теоретической электрохимии. Целью данной работы является постановка и решение одной из краевых задач формирования электрохимически